

実験で学ぶ化学

III 化学分析による物質の検出と定量

渥美みはる・佐藤真理・山口則子

(Received January 31, 2007)

はじめに

化学が扱う現象には、溶解平衡、酸・塩基の電離平衡、反応の平衡、相変化など化学平衡に関わるものが多い。系が化学平衡の状態にあるとき、溶液中の成分濃度の間には質量作用の法則に基づく関係式が成り立ち、成分濃度は平衡定数（電離定数）であらわされる量的関係を保つ。溶液中の成分の平衡関係を理解して平衡状態の考え方に習熟すると、化学の現象が理解しやすくなる。また、化学の基礎理論の習得にもつながる。実際に化学平衡の理論が活用される場は多い。化学的手法により物質の検出や分離あるいは物質の定量を行う化学分析においても、原理は化学平衡の理論によっている。

化学は方法論として理論・観察に加えて実験を重視する学問であり、互いを育てながら進歩してきた。近年、学生の知識が断片的で単なる暗記にすぎないと懸念されることが多い。化学を学ぶ初段階で課される学生実験は、化学の諸法則の理解を深め、多様な物質についての知識を具体的かつ体系的なものとする重要な意味合いをもつ。

この報告は、化学平衡における物質の平衡関係の理解を基盤に、物質の検出・定量を行う化学分析実験についてである。やや難解な内容を含むため、実施に際しては実験の主旨・原理が十分に理解できるような配慮が必要になる。

実験課題および実験の主旨は以下のとおりである。

1 金属陽イオンの定性分析

水溶液中の金属陽イオンを検出・分離をするために行われる沈殿の生成やその溶解は、化学平衡の理論に基づくものである。ここでは、難溶性塩の溶解度・溶解度積、錯イオンの生成について確実に理解することを目指す。実験を通し金属陽イオンの個々の性質を理解し、知識を体系的なものとするのも目的の一つである。

2 キレート滴定法による Ca^{2+} および Mg^{2+} の定量

容量分析法により、水に含まれる Ca^{2+} および Mg^{2+} を分離・定量する。キレート滴定法を用いるが、イオン種によりキレート生成の条件が違うのを利用して Ca^{2+} や Mg^{2+} の分離・定量をする。カルシウムイオンとマグネシウムイオンの性質についての知識を深めるのもこの実験の目的である。

3 分光光度計によるメチルオレンジの電離定数の測定

目的は、弱酸の電離平衡について理解を深めることにある。メチルオレンジは弱酸で水溶液の pH に依存して一部が電離し、電離生成物とメチルオレンジとの間に電離平衡状態をつくる。実験では、部分電離した溶液に含まれる二種の物質の濃度比を吸光度測定より

求め、メチルオレンジの電離平衡の平衡定数を求める。電離平衡状態を理解した上で、分光光度計の測定原理の理解も必要であり、90 分間の実験としてはやや難度の高い内容である。

1. 金属陽イオンの定性分析

水溶液に含まれているイオンの種類を判別するためには、一般に目的のイオンを難溶性の化合物として沈殿させ、溶液から分離する方法が用いられる。沈殿生成は、溶液の濃度、温度、pH、溶解度、反応物の反応性などに依存する。このため、目的物質を効率的に沈殿させるためには、適切な反応条件の設定が必要である。

金属陽イオンの定性分析をするためにもっともよく用いられているのは、硫化水素を溶液に通じ、各種イオンを硫化物として沈殿させる方法である。硫化水素が試薬としてすぐれているのは、金属陽イオンとの反応で生じる硫化物が水に難溶でかつ有色であること、また、イオンの種類により硫化物の生成条件が異なり、イオンの分属ができることである。しかしながら、硫化水素は悪臭のある有毒な気体であるので、できるだけ使わないほうがよい。

ここでは、5 種類の金属陽イオンをその分析の対象とし、それらの混合溶液から、硫化水素を用いることなく、金属イオンに対する特有の反応を利用することにより各陽イオンを分離分析する方法を試みた。

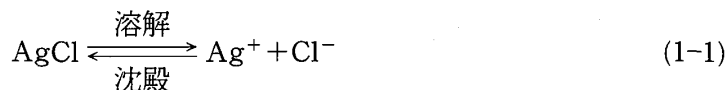
[原理]

水溶液中の陽イオンの検出には、沈殿の生成や、いったん生成した沈殿が錯イオン形成により再溶解するなど、目に見えて、しかも、色の変化を伴う反応が多く利用されている。

ここでは、沈殿生成に関わる溶解度積、錯イオン形成による沈殿の再溶解など溶解平衡の基礎、および、種々金属陽イオン種の性質・反応性についてまず述べ、これらに基づいて金属陽イオンを系統的に分析する方法を述べる。

a) 溶解度積と沈殿の生成

たとえば Ag^+ に Cl^- を加えることによって、 AgCl の沈殿が生じる。 AgCl のように難溶性の沈殿が生成したとき、その飽和溶液中では、難溶性化合物 AgCl と溶存イオン Ag^+ , Cl^- は溶解平衡の状態にある。



この平衡状態は、次式により表すことができる。

$$\frac{[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]}{[\text{AgCl}]} = K \text{ (定数)} \quad (1-2)$$

$$[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] = K[\text{AgCl}] = K_s \quad (1-3)$$

ここで、 $[\]$ は、モル濃度 (mol l^{-1}) を意味する。

定数 K_s は Ag^+ , Cl^- の各イオンの濃度の積で、溶解度積とよばれる。ここで、沈殿 AgCl

表 1-1.

化合物	溶解度積	飽和濃度
AgCl	$[Ag^+][Cl^-] = 1.6 \times 10^{-10}$	$[Ag^+] = 1.3 \times 10^{-5}$
$Cu(OH)_2$	$[Cu^{2+}][OH^-]^2 = 5.6 \times 10^{-20}$	$[Cu^{2+}] = 3.8 \times 10^{-7}$
$Fe(OH)_3$	$[Fe^{3+}][OH^-]^3 = 3.8 \times 10^{-38}$	$[Fe^{3+}] = 4.4 \times 10^{-10}$
$Al(OH)_3$	$[Al^{3+}][OH^-]^3 = 1.9 \times 10^{-33}$	$[Al^{3+}] = 6.6 \times 10^{-9}$
$Zn(OH)_2$	$[Zn^{2+}][OH^-]^2 = 1 \times 10^{-17}$	$[Zn^{2+}] = 2.2 \times 10^{-6}$

の濃度 $[AgCl]$ は 1 とする.

① $[Ag^+][Cl^-] < K_s$ のときは沈殿は生成しない. $AgCl$ を加えると②の状態になるまで溶解する.

② $[Ag^+][Cl^-] = K_s$ このような状態を飽和溶液という. 沈殿は生成しないが, どちらかのイオン濃度が少しでも大きくなれば, 沈殿生成が始まる.

③ $[Ag^+][Cl^-] > K_s$ のときは, ②の状態になるまで沈殿を生成する.

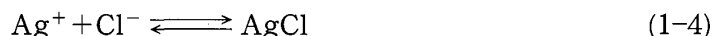
溶解度積は, それぞれの難溶性化合物について, 一定温度において一定値を示す.

表 1-1 に数種の難溶性化合物(塩)について, $25^\circ C$ における溶解度積, および飽和溶液の濃度の値を示す.

いくつかの塩の混合溶液について, それらの溶解度積の差を利用すると, それらを分離, 確認することができる.

b) 錯イオン形成による沈殿の再溶解

Ag^+ イオンを含む水溶液に Cl^- イオンを含む試薬を加えた場合を考えると, それぞれの濃度の積 $[Ag^+][Cl^-]$ が溶解度積より大きくなると $AgCl$ の沈殿生成が始まり, 平衡状態に達する. (1-2) 式から溶存する Ag^+ イオンの濃度は, Cl^- イオンの濃度が増加するに従い, 減少することが予想される. しかし, 過剰の Cl^- イオンを加えると, いったん生成した $AgCl$ の沈殿は, 錯イオン $[AgCl_2]^-$ を形成して再び溶解する.



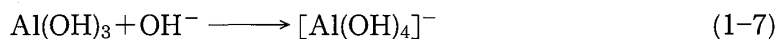
この場合, 沈殿生成反応は (1-4) 式と錯イオン形成反応 (1-5) 式の両方がおきる.

Cl^- 大過剰のときには, (1-5) 式の平衡が右へ傾き, Ag^+ 濃度が減少する. そのため, (1-4) 式の平衡が左へずれるので, いったん生じた $AgCl$ の溶解おこる.

沈殿の溶解反応としては次のように表される.



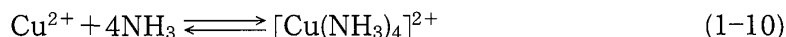
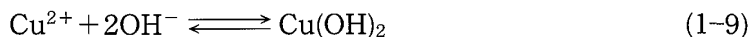
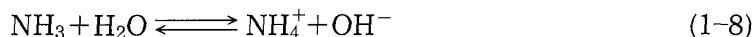
これと類似の反応は, 水酸化アルミニウムの過剰の $NaOH$ による溶解である.



そのほかに, 亜鉛の水酸化物も同様に $NaOH$ の過剰により溶解する.

水酸化銅 ($Cu(OH)_2$) の NH_3 水による溶解の場合には, アンモニア水はその電離平衡の

ために OH^- と NH_3 分子の両方の供給源となる。水酸化銅のアンモニア水溶液中では次の (1-8), (1-9), (1-10) 式の反応がおこる。



アンモニア水の過剰では、(1-10) 式の平衡が右にずれ、 $[\text{Cu}^{2+}]$ が減少し、 $[\text{OH}^-]$ との積が溶解度積の値をこえることができなくなる。したがって、水酸化物の溶解 ((1-9) 式が左に進む) が起こる。安定なアンミン錯イオンを生成する他の金属イオン Ag^+ , Zn^{2+} などでも、同様の反応がおこる。

[陽イオンのおもな反応]

アルミニウムイオン (Al^{3+}) の反応 (水溶液の色: 無色)

(1) 酸との反応

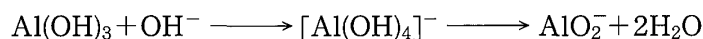
HCl: 沈殿を生じない。

(2) 塩基との反応

a) NaOH: ゲル状の白色水酸化アルミニウムの沈殿

$\text{Al}(\text{OH})_3$ と記されるが、水酸化物や水和した酸化物からなる。

過剰にはアルミン酸イオンとして溶ける。



b) NH_3 水: ゲル状の白色水酸化アルミニウムの沈殿

過剰に加えても変化なし

(3) その他の試薬との反応

Na_2HPO_4 : AlPO_4 の白色沈殿

アルミノン: 0.1% 水溶液を用いる。微酸性で鮮赤色のコロイド状沈殿を生ずる。

$\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ (オキシシン): 微酸性で $\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_3$ の黄沈。酸、アルカリに溶ける。クロロホルムで抽出され、紫外線により黄緑色の蛍光を呈する。

鉄イオン (Fe^{3+}) の反応 (水溶液の色: 黄色)

(1) 酸との反応

HCl: 沈殿を生じない。

(2) 塩基との反応

(a) NaOH: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 赤褐色沈殿 過剰に加えても変化なし

(b) NH_3 水: $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 赤褐色沈殿 過剰に加えても変化なし

(3) その他の試薬との反応

Na_2HPO_4 : FePO_4 の白色沈殿

$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$: ベルリン青とよばれる濃青色の沈殿 ($\text{Fe}_4^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]_3$, $\text{KFe}^{\text{III}}[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{CN})_6]$ などの混合物

$K_3[Fe(CN)_6]$: 溶液は褐色となるが沈殿は生じない.

$KSCN, NH_4NCS$: 濃血赤色を呈する. きわめて鋭敏, 生成する分子種は, $[Fe(NCS)]^{2+}$, $Fe(NCS)_3$, $[Fe(NCS)_6]^{3-}$ など.

銅イオン (Cu^{2+}) の反応 (水溶液の色: 青色)

(1) 酸との反応

HCl : 沈殿を生じない.

(2) 塩基との反応

(a) $NaOH$: $Cu(OH)_2$ の青白色沈殿. 過剰に加えても変化なし.

煮沸すれば酸化銅 CuO の黒沈に変わる.

(b) NH_3 水: $Cu(OH)_2$ の青白色沈殿.

過剰の試薬にアンミン錯イオン $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ (濃青色) となって溶ける.

(3) その他の試薬との反応

$K_4[Fe(CN)_6]$ (ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム, フェロシアン化カリウム): 中性ないし酸性溶液から赤褐色の $Cu_2[Fe(CN)_6]$ を沈殿.

炎色反応: 青緑色

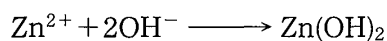
亜鉛イオン (Zn^{2+}) との反応 (水溶液の色: 無色)

(1) 酸との反応

HCl : 沈殿を生じない.

(2) 塩基との反応

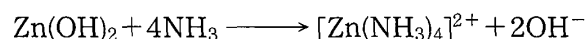
$NaOH$: $Zn(OH)_2$ の白色ゼラチン状沈殿



過剰に加えると亜鉛酸イオン ZnO_2^{2-} となって溶ける (無色溶液).

NH_3 水: 白色の $Zn(OH)_2$ を沈殿する.

過剰に加えるとアミン錯イオン $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ として溶ける (無色溶液).



(3) その他の試薬との反応

Na_2HPO_4 : リン酸水素ナトリウムは白色のゼラチン状の $Zn_3(PO_4)_2$ を沈殿する. NH_3 水を過剰に加えれば溶ける.

$K_4[Fe(CN)_6]$ (ヘキサシアノ鉄(II)酸カリウム, フェロシアン化カリウム): 白色の $Zn_2[Fe(CN)_6]$, $K_2Zn_3[Fe(CN)_6]_2$ などを沈殿する.

銀イオン (Ag^+) との反応 (水溶液の色: 無色)

(1) 酸との反応

HCl : $AgCl$ の白色沈殿. 酸に不溶.

過剰の濃 HCl には錯イオンを形成し $[AgCl_2]^-$ としてとける.

過剰の NH_3 水に $[Ag(NH_3)_2]^+$ (アンミン錯イオン) としてとける.

光により紫褐色となる.

(2) 塩基との反応

(a) NaOH: Ag_2O 赤褐色沈殿. Ag_2O は NH_3 水, HNO_3 に易溶. 過剰に加えても変化なし.

(b) NH_3 水: AgOH の白色沈殿. Ag_2O 赤褐色沈殿.
過剰に加えると $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ として溶ける.

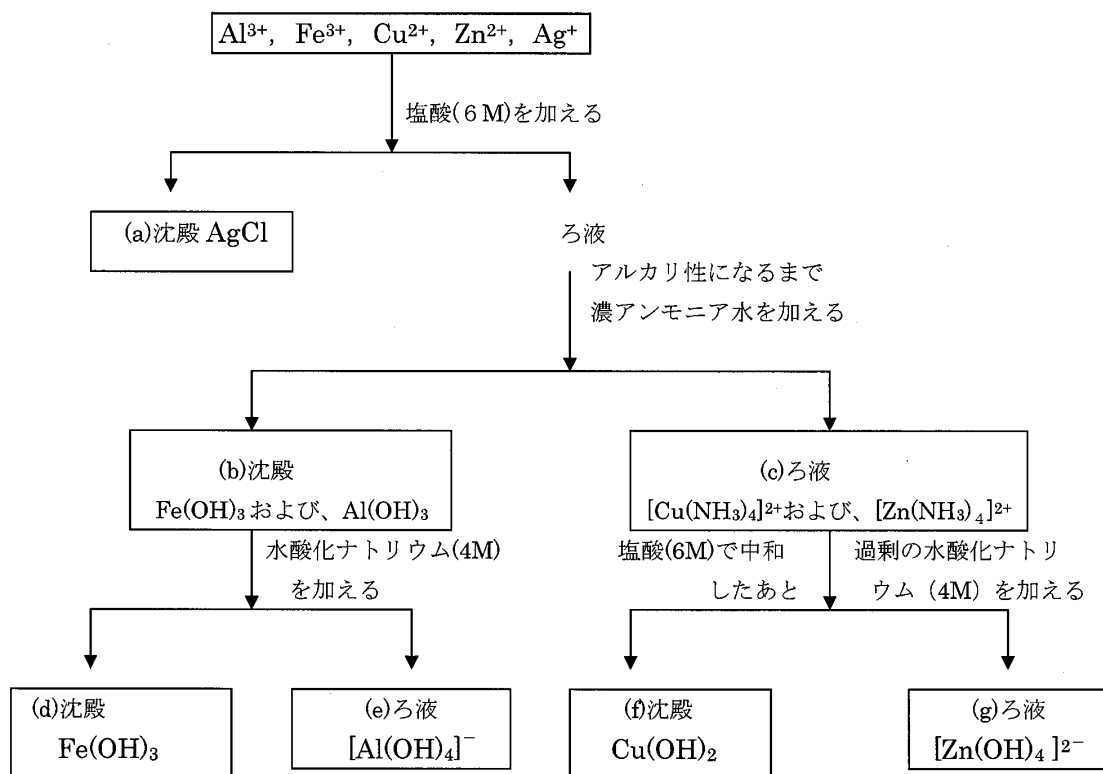
(3) その他の試薬との反応

KI: AgI の黄色沈殿.

K_2CrO_4 : AgCrO_4 の赤褐色沈殿, HNO_3 , NH_3 水に可溶.

[金属イオン混合溶液からそれぞれのイオンを分離する方法]

金属陽イオン溶液は, 硝酸塩を用い, 濃度は 0.03 g/ml に調整する. 5 種類の金属陽イオンを混合した溶液について分離実験を行う.



[まとめ]

(a) Cl^- と反応して沈殿を生じるのは Ag^+ .

AgCl (白色沈殿) は, 光により分解され紫褐色となる.

過剰の濃 HCl には錯イオンを形成し $[\text{AgCl}_2]^-$ として溶ける. あるいは, 過剰の NH_3 水に $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ (アンミン錯イオン) として溶ける.

(b) アンモニア水で水酸化物となり沈殿ができるのは, Al^{3+} , Fe^{3+} .

$\text{Al}(\text{OH})_3$ は白色沈殿, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ は赤褐色沈殿.

- (c) 過剰のアンモニア水で錯イオンを形成して溶けるのは、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+} 。
 $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ は深青色溶液、 $[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ は無色溶液。
- (d) $\text{Fe}(\text{OH})_3$ の赤褐色沈殿は過剰の水酸化ナトリウムを加えても溶けない。
 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ に少量の塩酸を加え、さらに NH_4NCS を加えると溶けて $[\text{Fe}(\text{NCS})]^{2+}$ (血赤色溶液) となる。
- (e) $\text{Al}(\text{OH})_3$ (白色沈殿) は過剰の水酸化ナトリウムに溶けて $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ となる。
さらに、少量の塩酸を加えると $\text{Al}(\text{OH})_3$ が沈殿する。
- (f) $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (青白色沈殿) は過剰の水酸化ナトリウムを加えても沈殿は溶けない。
- (g) $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (白色沈殿) は過剰の水酸化ナトリウムに溶けて $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (無色溶液) となる。少量の塩酸を加えれば、 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ が沈殿する。

注意

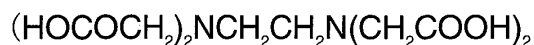
1. 第一段階で、塩酸を加え沈殿を生成する場合、沈殿し始めたらよく攪拌しながら完全に析出させる。生成した沈殿の分離は、ロートとろ紙を用いる過するが、その際に沈殿を少量の蒸留水で洗浄し、ろ液と共に次の段階に進む。しかし、蒸留水が多すぎると溶液が薄まってしまい、その後の検出が難しくなるので注意する。
2. ろ液に濃アンモニア水を加えるときは、pH 試験紙等でアルカリ性になったかどうかを確認することが必要である。
3. 必要以上の試薬を加えることは成分の分離を妨げることになるので注意する。

この実験は、高校の授業では習っていても、実験するのは始めてという人も多いようである。金属イオンの色がそれぞれ違うことを確認し、難溶性の沈殿を生成させ、また、錯イオンが生成し沈殿が再溶解する色の変化を観察することなどによって、化学に対する関心が増し、溶解度、溶解度積等、化学平衡に対する理解が深まったようである。

また、テキスト通りに反応が起こらない場合、条件を変えて繰り返し行うなど、各自それぞれが工夫して行い、かなり達成感が高いようであった。しかし、なぜイオンの色がそれぞれ違うのかなどという理解に至るのは、なかなか難しいようである。

2. キレート滴定法による Ca^{2+} および Mg^{2+} の定量

本実験の目的は水溶液中の Ca^{2+} と Mg^{2+} をエチレンジアミン四酢酸 (EDTA) とキレート化合物にして定量することである。EDTA は、カルシウムイオン (Ca^{2+}) やマグネシウムイオン (Mg^{2+}) 等の金属イオンと 1:1 のモル比で定量的に反応して安定な錯体を形成する。EDTA が金属イオンを挟み込んで錯体を形成することから、このような錯体をキレート化合物という。キレートとは、ギリシャ語でカニのハサミという意味である。一般的にキレートは、通常の錯体と比べて安定である。キレートの形成を利用した滴定をキレート滴定といい、金属イオンの定量に有効な方法である。キレート滴定は容量分析の一種であり、濃度が未知の試料に濃度が既知の EDTA 溶液 (EDTA 標準溶液) を滴下し、試料に含まれるイオンが全て反応するのに要する標準溶液の体積を測定するものである。



EDTA

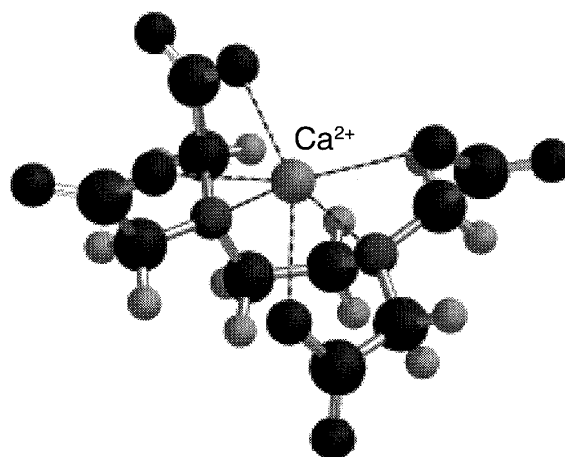


図 2-1 EDTA-Ca の構造

実験：キレート滴定法による水中のカルシウムイオン (Ca^{2+})、マグネシウムイオン (Mg^{2+}) の定量

[試薬]

特級 EDTA·2Na, 塩化アンモニウム (NH_4Cl), 濃アンモニア水, EBT 指示薬, NN 指示薬, 8 M 水酸化カリウム (KOH)

[器具]

ビュレット (25 ml), スタンド, ビュレット挟み, ビーカー (200 ml), メスシリンダー (100 ml), 駒込ピペット (2 ml)

[準備]

EDTA 標準溶液 (0.01 M) の調整：特級 EDTA·2Na 3.772 g を蒸留水に溶かして 1 l にする。

緩衝液 (pH10) の調整：塩化アンモニウム 16.9 g を約 80 ml の蒸留水に溶かし、濃アンモニア水 143 ml を加え、蒸留水を加えて全量を 250 ml にする。

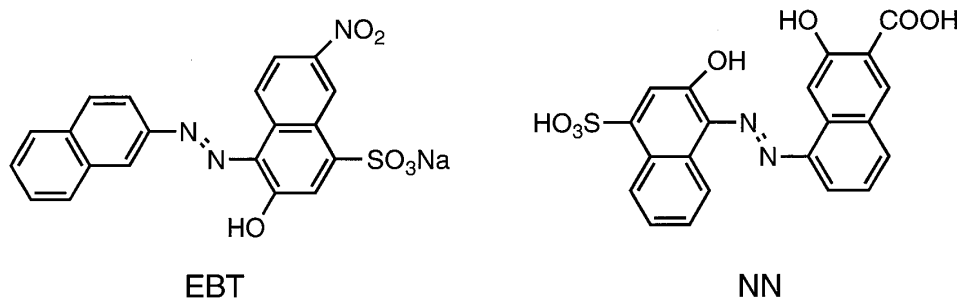
[操作]

(a) Ca^{2+} , Mg^{2+} 含量の滴定

- 1) 試料水 50 ml をメスシリンダーで量り、ビーカーに入れる。
- 2) 1) に緩衝液 (pH10) 2 ml, EBT 指示薬少量を加える。
- 3) ビュレットを用いて 2) に EDTA 標準溶液を滴下し、溶液の色が赤紫色から青色に変化した点を終点とする。終点までに要した EDTA 標準溶液の量を滴定値とする。

(b) Ca^{2+} の定量

- 1) 試料水 50 ml に 8 M KOH を 2 ml 入れ、約 5 分間放置する。
- 2) 1) に NN 指示薬を少量加える。
- 3) (a) と同様に EDTA 標準溶液を溶液の色が赤紫色から青色に変化するまで滴下し、滴



EBT:

2-Hydroxy-1-(1-hydroxy-2-naphthylazo)-6-nitro-4-naphthalenesulfonic acid, sodium salt

NN:

2-Hydroxy-1-(2-hydroxy-4-sulfo-1-naphthylazo)-3-naphthoic acid

図 2-2 指示薬の構造

定値を求める.

[実験結果の整理]

(a), (b) の実験で得られた滴定値をそれぞれ x, y (単位は ml) とすると,
 Ca の原子量 $= 40.08$, Mg の原子量 $= 24.32$ から

$$\text{Ca}^{2+} \text{ の濃度} = 20 \times 0.4008 \times y$$

$$\text{Mg}^{2+} \text{ の濃度} = 20 \times 0.2432 \times (x - y)$$

である (濃度の単位は mg/l). また, 硬度は, 水 1 l 中に含まれる Ca^{2+} と Mg^{2+} を CaCO_3 に換算して ppm で示したものであり,

$$\text{硬度} = 20 \times x$$

である. 但し, 数式の中の 20 は 1000 ml (1 l) を試料水の量 (50 ml) で割ったものである.

この実験では, いったん Ca^{2+} や Mg^{2+} を指示薬とキレートを形成させておいて, それと EDTA と反応させて定量する. 指示薬には EBT および NN を使用するが, それぞれの指示薬が使用できる pH は, EBT については $7 \sim 11$, NN については $12 \sim 13$ である. 詳しい機構については後述するが, Ca^{2+} や Mg^{2+} と指示薬のキレートの溶液 (赤紫色) が全て EDTA と反応すると, 溶液の色は赤紫から青に変化する. この色の変化は明瞭で, 容易に終点を見つけることができる. 試示薬を用いる理由がここにあるが, ただし, 指示薬を入れすぎると色の変化は分かりにくくなり, 終点に達したかどうか判断するのが難しくなる.

市販のミネラルウォーターについて滴定した結果を表 2-1 に示す. 同じ試料水について測定した結果を見ると値がばらついていることが分かる. 試料水を 50 ml 量り取る際に生じた誤差がこのような値のばらつきとして反映されたものと考えられる. 他の原因として, 指示薬を入れ過ぎた場合, 終点の判断が難しかった可能性もある. また, ビュレットで少量を滴下することが難しかったようである. Mg^{2+} 含量の多い試料については, (b) の実験で $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の沈殿に指示薬や Ca^{2+} が取り込まれたためか, 終点の判断が難しかったようである.

表 2-1. キレート滴定による Ca^{2+} および Mg^{2+} の測定

試料水	x	y	Ca^{2+}	Mg^{2+}	硬度
A	2.6	0.9	7.2	8.3	52
B	4.5	1.5	12.0	14.6	90
C	5.1	3.7	29.7	6.8	102
C	5.8	2.8	22.4	14.6	116
D	9.3	8.6	68.9	3.4	186
D	9.7	9.1	72.9	2.9	194
E	15.0	12.2	97.4	13.9	300
F	65.0	42.0	336.7	111.9	1300
F	74.1	65.1	521.8	43.8	1482
G	73.6	56.0	448.9	85.6	1472
G	72.8	56.0	448.9	81.7	1456

A: 南アルプス天然水, B: Volvic, C: STILY~TYNANT, D: イタリア グラルチーノ,
E: Vittel, F: コントレックス, G: クールマイヨール

表 2-2. 試料水のデータ

試料水	Ca^{2+} (公称)	Mg^{2+} (公称)	硬度 (公称)
A	9.7	1.5	30
B	11.5	8.0	60
C	22.5	11.5	102.25
D	77.4	1.3	198
E	77.4	1.3	198
F	486	84	1551
G	530	70	1612

参考のために試料水の容器のラベルに記載されていた値を表 2-2 に示した。キレート滴定で得られた値と比較すると、多少違いはあったが、測定値から、どの試料水かを識別出来る程度の結果は得られた。

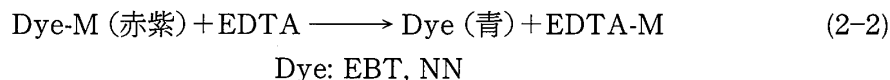
[解説]

EDTA は金属イオン (M) と 1:1 のモル比で結合するので、その平衡は (2-1) 式で表すことができる。[EDTA], [M] はそれぞれ EDTA, 金属イオンの濃度である。



$$K = \frac{[\text{EDTA} - \text{M}]}{[\text{EDTA}][\text{M}]}$$

Ca^{2+} と Mg^{2+} について平衡定数 K はそれぞれ 3.8×10^{10} , 4.90×10^8 である。ここで、試料水に含まれる Ca^{2+} (または Mg^{2+}) の濃度が 0.01 M (硬度=1000) の場合について考える。当量の EDTA 溶液を加えた場合の、EDTA および Ca^{2+} (または Mg^{2+}) の濃度はいずれも 0.005 M である。この条件における遊離の Ca^{2+} および Mg^{2+} の濃度は、 $[\text{Ca}^{2+}] = 3.63 \times 10^{-7} \text{ M}$, $[\text{Mg}^{2+}] = 3.19 \times 10^{-6} \text{ M}$ となり、式 (2-1) の反応はほぼ定量的に右側に進行するとみなすことができる。



指示薬に使用した EBT や NN も Ca^{2+} および Mg^{2+} と反応してキレートを生ずるが、EDTA の場合と比べると平衡定数が小さい。すなわち、これらの指示薬のキレートに EDTA を加えると、 Ca^{2+} や Mg^{2+} は EDTA と結合して、指示薬は遊離する (式 (2-2))。前述のようにキレートを形成した指示薬の色は赤紫で、遊離した指示薬の色は青である。すなわち滴定において Ca^{2+} や Mg^{2+} が全て EDTA と反応すると、溶液の色は赤紫から青になる。この色の変化から、滴定値を容易に得ることができる。

(a) の実験では、アンモニア緩衝液を用いて pH を 10 に保って滴定を行う。この条件では、 Ca^{2+} および Mg^{2+} はいずれも溶解しており、EDTA 滴定によってこれらの合計の濃度が求められる。一方、(b) の実験では、pH=12~13 で滴定を行うが、この条件では Mg^{2+} は $\text{Mg}(\text{OH})_2$ となって沈殿する。これに対して Ca^{2+} はこの条件でも溶解しており、EDTA と反応するため、 Ca^{2+} のみの濃度が求められる。

ここで、pH=12 における $\text{Ca}(\text{OH})_2$ および $\text{Mg}(\text{OH})_2$ の溶解度について考える。 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ について、溶解度積 ($[\text{Ca}^{2+}][\text{OH}^-]^2$) は 3.1×10^{-5} 、pH=12 より、 $[\text{OH}^-]=1 \times 10^{-2}$ であるから、 $[\text{Ca}^{2+}]=3.1 \times 10^{-1} \text{ M}$ ($=12.4 \text{ g/l}$) である。同様に、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ について、溶解度積は 5×10^{-12} であるから、 $[\text{Mg}^{2+}]=5 \times 10^{-8} \text{ M}$ ($1 \times 10^{-6} \text{ g/l}$) となる。(b) の実験では、このような溶解度の違いを利用して、 Ca^{2+} と Mg^{2+} を分離している。

3. 分光光度計によるメチルオレンジの電離定数の測定

酸、塩基指示薬は、その溶液 (主に水溶液) の pH によって色が変わる。例えば、メチルオレンジ (図 3-1) のような弱酸性を示す色素 (HIn) は、式 (3-1) に示すように電離平衡になっている。



$$K_{\text{in}} = \frac{[\text{In}^-][\text{H}^+]}{[\text{HIn}]} \quad (3-2)$$

酸性では、その平衡は HIn 側に偏り、中性から塩基性では In^- 側に偏る。HIn 型は赤色、 In^- 型は黄色に呈色するため、pH の低い水溶液では赤、高い水溶液では黄色を示す。黄色と赤色を示す pH の中間の領域では赤と黄色の混ざった色を示し、この pH の領域を

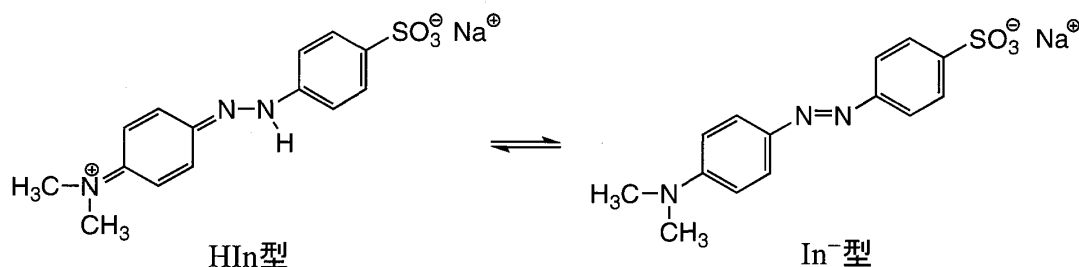


図 3-1 メチルオレンジの構造

変色域という。

メチルオレンジは可視光に吸収があり、分光光度計を用いて吸光度を測定することによって、その溶液における濃度を測定することができる。さらに、変色域では、その測定によって、溶液に含まれる HIn 型と In^- 型の濃度をそれぞれ求めることができる。それぞれの濃度の比 ($[\text{In}^-]/[\text{HIn}]$) とその溶液の pH とから、電離定数 (K_{in}) を求めることができる。

[原理]

試料溶液に光を当てたとき、入射光 I_0 と透過光 I との間に Lambert-Beer の法則が成り立つ (式 (3-3))

$$\log \frac{I_0}{I} = As = \epsilon Cl \quad (3-3)$$

すべて HIn 型の場合は、 $As = \epsilon_{\text{HIn}} Cl$,

すべて In^- 型の場合は、 $As = \epsilon_{\text{In}^-} Cl$

変色域の pH では HIn と In^- が共存するから、

$$As = \epsilon Cl \quad (3-4)$$

$$C = C_{\text{HIn}} + C_{\text{In}^-} \quad (3-5)$$

As : ある波長における吸光度, C : メチルオレンジのモル濃度, ϵ : モル吸光係数, l : 光の透過距離 (1 cm), ϵ_{HIn} : HIn のモル吸光係数, ϵ_{In^-} : In^- のモル吸光係数

式 (3-4) と式 (3-5) から、式 (3-6) が得られる。

$$\frac{C_{\text{In}^-}}{C_{\text{HIn}}} = \frac{\epsilon - \epsilon_{\text{HIn}}}{\epsilon_{\text{In}^-} - \epsilon} \quad (3-6)$$

$C_{\text{HIn}} = [\text{H}^+]$, $C_{\text{In}^-} = [\text{In}^-]$ から、 $C_{\text{In}^-}/C_{\text{HIn}} = [\text{HIn}]/[\text{In}^-]$

したがって、

$$K_{\text{in}} = \frac{\epsilon - \epsilon_{\text{HIn}}}{\epsilon_{\text{In}^-} - \epsilon} [\text{H}^+] \quad (3-7)$$

となる。 $[\text{H}^+]$ は pH から求められ、 $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$ である。吸光度と濃度とから ϵ が求められるから、(3-7) 式にそれぞれの値を代入すると K_{in} が求められる。

実験：メチルオレンジの電離定数の測定

[試薬と器具]

メチルオレンジ, 0.2 M 塩酸, 0.2 M 水酸化ナトリウム, 緩衝液 (pH=4.0 および 3.6), 1 l メスフラスコ, ホールピペット (駒込ピペット), 試験管, パスツールピペット, ビーカー, 分光光度計 (HITACHI U-1500)

[準備]

メチルオレンジ 6 mg を水で溶かして 1 l にする。

緩衝液の pH を pH メーターで正確に測る。

表 3-1. メチルオレンジの電離定数

No.	A_{HIn}	A_{In^-}	$A(\text{pH}3.6)$	$C_{\text{HIn}}/C_{\text{In}^-}$	$K_{\text{in}} \times 10^4$	$A(\text{pH}4.0)$	$C_{\text{HIn}}/C_{\text{In}^-}$	$K_{\text{in}} \times 10^4$
1	0.336	0.137	0.218	1.457	3.592	0.182	3.422	3.306
2	0.341	0.134	0.211	1.688	4.163	0.177	3.814	3.684
3	0.338	0.134	0.208	1.757	4.332	0.174	4.100	3.961
4	0.338	0.133	0.212	1.595	3.933	0.181	3.271	3.160

[操作]

- 1) 乾燥した試験管 A, B, C, D にメチルオレンジ水溶液を 3 ml ずつ入れる。
- 2) A の試験管に 0.2 M 塩酸, B の試験管に pH3.6 の緩衝液, C の試験管に pH4.0 の緩衝液, D の試験管に 0.2 M 水酸化ナトリウムをそれぞれ 3 ml ずつ入れた後, 均一の溶液にする。
- 3) 分光光度計のセルに水を入れ, 356~604 nm の波長において零点補正する (8 nm ごとに自動的に補正される)。
- 4) 試料 A, B, C, D について分光光度計を用いて 3) と同じ波長の範囲で吸光度を測定する (8 nm ごとに自動的に測定, 記録される)。
- 5) 500 nm の吸光度と濃度を式 (3-7) に代入して電離定数を算出する。

[実験結果とまとめ]

それぞれの pH における試料の吸収スペクトルを図 3-2 に示す。A は 100% HIn 型, D は 100% In⁻ 型, B および C は HIn 型と In⁻ 型の両者を含む。A のスペクトルは 500 nm 付近に, D のスペクトルには 460 nm 付近に吸収の最大値を示す。それぞれの溶液は赤 (朱色) と黄色 (やまぶき色) を呈していた。B と C は, A と D 型の中間の波長に吸収の最大値を示し, A と D 型が混ざった色を呈していた。

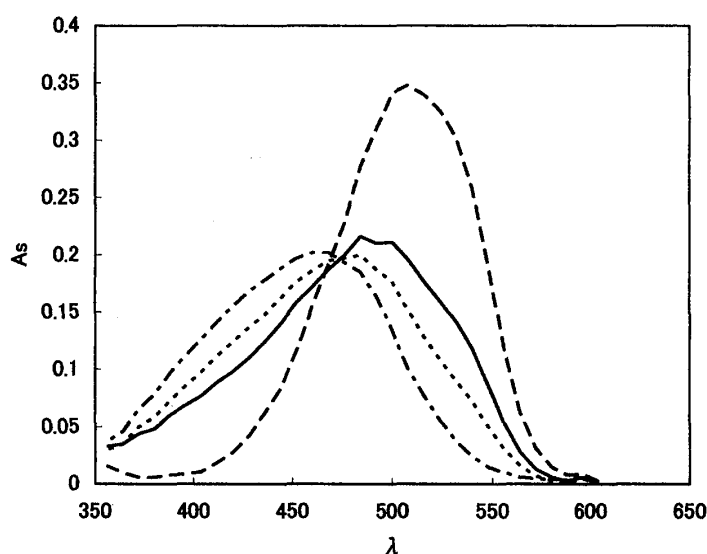


図 3-2 メチルオレンジ水溶液の吸収スペクトル

A ----, B ———, C ·····, D - · - · -

これらのスペクトルの 500 nm の吸光度およびその値を用いて電離定数を計算した例を表 3-1 に示す。吸光度および電離定数の値がかなりばらついている。試料の調整で生じた誤差がこれらの値のばらつきの主な原因であると考えている。本実験では溶液を量り取る際にホールピペットの代わりにコマゴメピペットを使用したため、溶液の体積が正確に測れなかった可能性がある。

試料 A および D については、No. 1~No. 4 まで同じ溶液についての測定である。B, C は、No. 1~No. 4 についてそれぞれ学生が調整した溶液についての測定結果である。同じ溶液を用いても、吸光度の値に多少の違いが生じた。詳細に検討した結果、吸光度の値は ± 0.003 程度の誤差は避けられないことが分かった。したがって、正確な値を得るためには、測定を数回行う必要があると考えられる。

この実験は、弱酸の電離を理解することを目的としていたが、分光光度計で測定した吸光度の値と HIn 型および In^- 型の濃度との関係が分かりにくかったようである。電離定数の計算に測定した値をどのように使ったら良いのかを理解するのに時間がかかった学生が多かった。

References

- 1) 田中春彦, “化学の実験”, 培風館 (1995), p. 43.
- 2) 綿抜邦彦, 務台 潔, 矢野良子, 塚田秀行, “化学実験の基礎”, 培風館 (1991), pp. 66-91.
- 3) 小倉紀雄, 現代化学, 1991 年 8 月号.
- 4) 長島弘三, 富田 功, “分析化学”, 裳華房 (2003), pp. 190-200.
- 5) 今井 弘, 浦上 忠, 小幡 斉, 黒川秀基, 徳山 泰, 山本清香, 基礎化学化学実験, 培風館 (1983), pp. 109-113.

An Introduction to Practical Chemistry

III. Chemical Analysis

Miharu ATSUMI, Mari SATO and Noriko YAMAGUCHI

Synopsis

This report describes the experiments in chemical analysis as follows;

1. Qualitative analysis of metal cations.
Analytical method by using acids and bases.
2. Quantitative analysis of Ca^{2+} and Mg^{2+} by volumetric analysis.
 Ca^{2+} and Mg^{2+} concentration in natural mineral water samples was determined by chelatometric titration.
3. Measurement of electrolytic dissociation constant of methyl orange by spectrophotometer.
Electrolytic dissociation constant of methyl orange was determined from UV/VIS spectra of its aqueous solutions at different pH.